

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-288331

(43) 公開日 平成4年(1992)10月13日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		
C 0 8 L 79/08	L R E	9285-4 J		
G 0 2 B 1/04		7132-2 K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-52833

(22) 出願日 平成3年(1991)3月18日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72) 発明者 安藤 慎治

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 松浦 徹

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 佐々木 重邦

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武

最終頁に続く

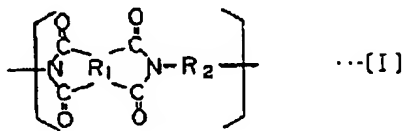
(54) 【発明の名称】 ポリイミド光学材料

(57) 【要約】

【目的】 極めて低い複屈折を有し、かつこれを制御でき、光部品、光電子部品に適用可能なポリイミド光学材料を得る。

【構成】 一般式 (I)

【化1】



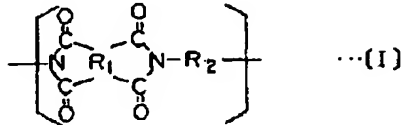
(式中 R₁ は4価の有機基、R₂ はイミド環の窒素原子に結合するベンゼン環を含む2価の有機基を示す) で表わされる繰返し単位を有するポリイミド、ポリイミド共重合体、ポリイミド混合物からなり、この繰返し単位のイミド環の窒素原子に結合したベンゼン環のオルト位の双方に、ハロゲン原子または1価の有機基を導入する。これにより、イミド環と隣接するベンゼン環をより直交に近い構造とし、両環の面方向が分子鎖全体として平均化され複屈折が低減する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔I〕

【化1】



（式中R₁は4価の有機基、R₂はイミド環の窒素原子に結合するベンゼン環を含む2価の有機基を示す）で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド、ポリイミド共重合体、ポリイミド混合物を用いるポリイミド光学材料であって、イミド環の窒素原子に結合したベンゼン環のオルト位の双方に、ハロゲン原子または1価の有機基を導入したことを特徴とするポリイミド光学材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は特に、光電子部品などに用いられる複屈折の極めて小さく、かつその値を制御しうるポリイミド光学材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機高分子材料（プラスチック）は、無機系材料に比べて軽量であり、耐衝撃性、加工性に優れ、取扱いが容易であるなどの特長を有しているため、これまでも光ファイバーや光ディスク用基盤、光学用レンズなど様々な光学用途に用いられてきた。さらに近年、光通信システムの実用化に伴い、種々の光導波技術の確立が望まれていることを受けて、光回路あるいは光電子回路の導波路用部品として用いることのできるプラスチック光学材料が提案されている（例えば特願平2-317913号）。中でもフッ素原子を分子構造中に導入した含フッ素芳香族ポリイミドは、良好な光学特性（透明性）とともに高い耐熱性、低い吸水率など、光部品に求められる多くの特性を満足することが知られており（例えば特願平2-110500号）、次世代のプラスチック光学材料として現在最も有望視されている。

【0003】 ところでこのポリイミドや光ディスク基板に利用されているポリカーボネートのように分子構造内にベンゼン環や複素環を有するプラスチックは、これらの環構造が本来的に有する分極率の異方性により、しばしば屈折率の異方性すなわち複屈折を示すことが知られている。一方、プラスチック材料を光導波路部品に適用する場合、各々の導波路構造に適した導波条件を満足するためには屈折率の精密な制御を必要とする。

【0004】 特に光回路、光電子回路内ではシングルモードと呼ばれる条件を満たすためにコア部とクラッド部の屈折率を10⁻³以下の精度で制御することが不可欠であり、また光の偏波面を一定に保つ偏波保存型導波路では縦方向と横方向の屈折率差（複屈折）を10⁻³程度の一定値にしなくてはならない。光学材料に大きな複屈折

2

が存在すると、屈折率の精密制御を困難にするばかりか、導波路設計が非常に複雑なものになる。ことに、薄膜あるいは光導波路において問題となるのは面内方向の複屈折（光が導波する方向の違いによる屈折率差）よりも、面内と面に垂直な方向との複屈折（光の偏波面が面内と面に垂直な方向で生ずる屈折率差）であるので、この複屈折を低減そして制御する技術がプラスチック光導波路を開発する上でのキーテクノロジーとなる。

【0005】 すでに実用化されつつある石英系光導波路においてはこの複屈折を5×10⁻⁴程度に抑えることが可能となっており、また前述のポリカーボネートによる光ディスクでも熱成形時の条件を最適化することによって複屈折の小さなものが得られている。しかしポリイミドはガラス転移点以下で熱分解が始まる場合が多いため、熱処理による複屈折の制御は困難である。ポリイミドフィルムの複屈折についてはすでにいくつかの報告例があり【例えばT. P. ラッセル（T. P. Russell, ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス（ポリマーフィジックス）、第21巻、第1745頁（1983年）参照）】、従来のポリイミドで8×10⁻²、複屈折の小さな含フッ素ポリイミドでも最低値で3.4×10⁻²の複屈折が存在することが知られており、このままでは精密光部品や光電子部品に適用することができない。しかも、1×10⁻³以下の複屈折を示すポリイミド光学材料はいまだ得られておらず、ポリイミド光学材料を用いた薄膜や光導波路においてその複屈折を制御した例も知られていない。

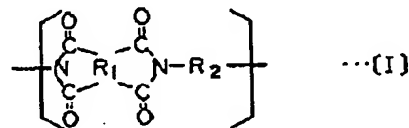
【0006】

【発明が解決しようとする課題】 このようにポリイミド光学材料を光部品、光電子部品に適用するにあたっては、まず複屈折の非常に小さなポリイミド光学材料の開発、ついでこの複屈折を制御する技術の開発が不可欠である。本発明はこのような現状にかんがみてなされたものであり、その目的は複屈折が非常に小さなポリイミド光学材料、および複屈折を制御するようにしたポリイミド光学材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明を概説すれば、本発明はポリイミド光学材料の複屈折低減および複屈折制御に関するものであって、下記一般式〔I〕：

【化2】

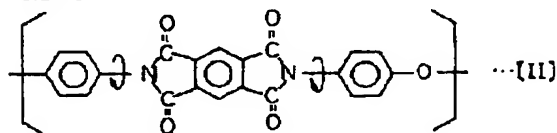


（式中R₁は4価の有機基、R₂はイミド環の窒素原子に結合するベンゼン環を含む2価の有機基を示す）で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド、ポリイミド共重合体、ポリイミド混合物を用いるポリイミド光学材

料であって、イミド環の窒素原子に結合したベンゼン環のオルト位の双方に、ハロゲン原子または1価の有機基を導入したことを特徴とする。

【0008】本発明者らは、種々の既存のプラスチック光学材料についてその複屈折を測定し、またこれまでの報告例を参照することによって、プラスチック光学材料における複屈折の原因について鋭意検討した。その結果、複屈折を引き起こす原因の第一は、試料の熱成形時あるいは薄膜形成時に起こる、屈折率異方性の大きな官能基、つまり芳香族環、複素環、カルボニル基、シアノ基などの配向によることが明らかとなった。特に芳香族ポリイミドは分子内にベンゼン環とイミド環の双方を有するため、これらの環構造の多くが薄膜形成時に同一面を持って配向すると、結果として大きな複屈折を示すことになる。中でも問題となるのは、イミド環とその窒素に結合しているベンゼン環の相互回転状態であって、たとえば以下の構造式(II)に示す代表的なポリイミドにおいて、この2つの環構造が同一平面をとると、必然的に5つの環構造が同一平面上に存在することになる。

【化3】



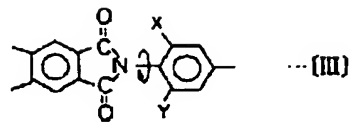
一方、この2つの環構造が相互にねじれた配向をとる場合には、ベンゼン環およびイミド環の面方向が分子鎖全体として平均化され、結果として複屈折が低減されるものと予測される。

【0009】ポリイミドにおけるイミド環と隣接ベンゼン環との結合の回転角； θ （同一平面内にある場合が 0° 、直交する場合が 90° ）については、X線回折や理論計算などからいくつかの報告があるが、それらは統一的な結果を示しておらず、固体状態でどの角度が最も安定かは明らかになっていない。しかしG. コンテらの結果（ $\theta = 13^\circ$ 、G. C. Conte, ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス、第14巻、第1553頁（1976年））やS. カファフィの結果（ $\theta = 30^\circ$ 、S. Kafafi, ポリマープレプリント（アメリカ化学会）、第31巻、第565頁（1990年））などから、従来のポリイミドにおいてイミド環と隣接ベンゼン環が直交することではなく、ややねじれているもののほぼ同じ方向を向いていると考えられる。

【0010】そこで本発明者らは、以上の考察に立ちポリイミド光学材料の複屈折を低減するためには、イミド環に隣接するベンゼン環のイミド環からみたオルト位にハロゲン原子あるいは1価の有機基を導入することによって立体障害を生じせしめ（構造式(III)参照）、イミド環と隣接ベンゼン環をより直交に近い構造をとらせることが複屈折の低減に有効であろうと予測するにいた

った。

【化4】



（式中XおよびYはハロゲン原子あるいは1価の有機基を示す）この予測を理論的に裏づけるため、2種のモデル化合物について分子力場法（MMP2法）による回転エネルギーの計算を行った結果を図1及び図2に示す。前記構造式(III)におけるX、Yがともに水素である従来のポリイミドのモデル（図1）ではエネルギーが全回転角で平均化されており、かつイミド環と隣接ベンゼン環が直交する場合の立体エネルギーは平面構造のそれと同程度なのに対し、X、Yがともにフッ素の場合（図2）には平面構造が大きく不安定化されて、イミド環と隣接ベンゼン環が直交する状態に近くなることが計算から明瞭に示される。

【0011】よって本発明におけるポリイミド光学材料は、ポリイミドの繰り返し単位中にあらわれる前記構造式(III)の部分において、イミド環に隣接するベンゼン環のイミド環側の部位（XとY）の双方に、ハロゲン原子あるいは1価の有機基が結合していることをその本質とする。これによりポリイミドの立体化学構造が制御され、ポリイミド光学材料の複屈折を低減または制御することが可能となるのである。

【0012】本発明のポリイミド光学材料を製造するにあたって使用するテトラカルボン酸またはその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物としては次のようなものがあげられる。ここではテトラカルボン酸としての例をあげる。ピロメリット酸、（トリフルオロメチル）ピロメリット酸、ジ（トリフルオロメチル）ピロメリット酸、ジ（ヘプタフルオロプロピル）ピロメリット酸、ペンタフルオロエチルピロメリット酸、ビス〔3, 5-ジ（トリフルオロメチル）フェノキシ〕ピロメリット酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、2, 3', 3, 4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシナフタレン、1, 4, 5, 7-テトラカルボキシナフタレン、1, 4, 5, 6-テトラカルボキシナフタレン、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルメタン、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルスルホン、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、5, 5'-ビス（トリフルオロメチル）-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニル、2, 2', 5, 5'-テトラキス（トリフルオロメチル）-3, 3', 4, 4'-テ

5

トラカルボキシビフェニル、5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシビフェニルエーテル、

【0013】5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、ビス[(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ]ベンゼン、ビス[(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ](トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、3, 4, 9, 10-テトラカルボキシペリレン、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ]ビフェニル、ビス[(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ]ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、ビス[(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ]ジフェニルエーテル、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ビフェニルなどである。

【0014】またジアミンとしては、2つのアミノ基から見たオルト位の双方にハロゲン原子または1価の有機基が結合しているものならどのようなものでもよいが、前述のようにフッ素化合物を用いると光透過性、耐熱性、吸水性、誘電率などが改善されるため、含フッ素ジアミンを用いることが望ましい。以下、この目的に合ったジ

30 ジアミンを例示すると、テトラフルオロ-p-フェニレンジアミン、テトラフルオロ-m-フェニレンジアミン、テトラメチル-p-フェニレンジアミン、テトラメチル-m-フェニレンジアミン、テトラ(トリフルオロメチル)-p-フェニレンジアミン、テトラ(トリフルオロメチル)-m-フェニレンジアミン、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、

【0015】3, 3', 5, 5'-テトラ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、オクタフルオロベンジジン、オクタフルオロ-4, 4'-

6

ジアミノジフェニルエーテル、オクタフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、オクタメチルベンジジン、オクタメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、オクタメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、オクタ(トリフルオロメチル)ベンジジン、オクタ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、オクタ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなどである。

【0016】本発明に使用するポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の製造方法は、通常のポリアミド酸の製造条件と同じでよく、一般的にはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させる。本発明においてはジアミンまたテトラカルボン酸二無水物とも単一化合物で用いるばかりではなく、複数のジアミン、テトラカルボン酸二無水物を混合して用いる場合がある。その場合は、複数または単一のジアミンのモル数の合計と複数または単一のテトラカルボン酸二無水物のモル数の合計が等しいかほぼ等しくするようにする。

20 前述のポリアミド酸などの重合溶液において、その溶液の濃度は5~40重量%、好ましくは10~25重量%であり、また前記ポリマー溶液の回転粘度(25℃)は50~5000ポアズであることが好適である。

【0017】本発明のポリイミド光学材料のフィルム製造法としては、通常のポリイミドフィルムの製造法が使用できる。例えば、ポリアミド酸溶液をアルミ板上にスピンコートし、窒素雰囲気下で70℃から350℃まで段階的に加熱(70℃ 2時間、160℃ 1時間、250℃ 30分、350℃ 1時間)し固化する。その後、このアルミ板を10%塩酸等の酸水溶液に浸しアルミ板を溶解してポリイミド光学材料のフィルムを得ることができる。

【0018】また、本発明では、ポリイミド光学材料の複屈折を制御するには、複数のジアミンをテトラカルボン酸と共重合する方法や複数のジアミンを用いて複数のポリアミド酸を得、これらを混合する方法などがある。これによって複屈折を極めて低いレベルで、しかも所定の値に制御することができる。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明のポリイミド光学材料について詳細に説明する。なお下記各例中、イミド化の確認は赤外吸収スペクトルにおけるカルボニル基の対称および非対称伸縮振動による特性吸収から行った。ポリイミドフィルムの複屈折は偏光子を取り付けたアップ屈折計(測定波長; 589.3nm、測定温度; 23℃)により、フィルム面内及びフィルム厚さ方向の屈折率を測定し、その差をとることにより求めた。なお以下に示す実施例において、フィルム面内の複屈折はいずれも 1×10^{-4} 以下であった。測定に供したポリイミドフ

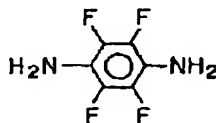
50 イルムの膜厚は10μmから20μmの範囲であり、複

屈折の測定値は膜厚によらなかった。

【0020】実施例1

三角フラスコに2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA) 8.885g(0.02mol)と、以下の構造で示されるテトラフルオロ-p-フェニレンジアミン(FPP)

【化5】

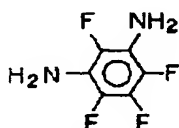


3.60g(0.02mol)、及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP)100gを加え、この混合物を窒素雰囲気下、室温で3日間攪拌しポリアミド酸のNMP溶液を得た。これをアルミ板上にスピンコートし、窒素雰囲気下70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分間、更に350℃で1時間加熱して完全にイミド化を行った。このアルミ板を10%HCl溶液に浸して溶解させポリアミドフィルムを得た。このポリアミドフィルムの複屈折を測定したところ0.0018であった。

【0021】実施例2

実施例1におけるFPPの代わりに、以下の構造式で示されるテトラフルオロ-m-フェニレンジアミン(FMP)

【化6】

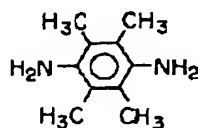


3.60g(0.02mol)に置き換えて実施例1と同様に合成し、同様の熱処理を行ってポリアミドフィルムを得た。このフィルムの複屈折を測定したところ0.0008であった。

【0022】実施例3

実施例1におけるFPPの代わりに、以下の構造式で示されるテトラメチル-p-フェニレンジアミン(MMP)

【化7】



3.28g(0.02mol)に置き換えて実施例1と同様に合成し、同様の熱処理を行ってポリアミドフィルムを得た。このフィルムの複屈折を測定したところ0.0

016であった。

【0023】実施例4~6

実施例1~3における6FDAの代わりに、ピロメリット二酸無水物(PMDA)4.36g(0.02mol)に置き換えて実施例1と同様に合成し、同様の熱処理を行ってポリアミドフィルムを得た。実施例1~3とあわせ、測定された複屈折を表1にまとめる。

【0024】実施例7

実施例1におけるFPPの代わりに、FPP1.80g(0.01mol)とMPP1.80g(0.01mol)を混合したものに置き換えて実施例1と同様に合成し、同様の熱処理を行って2種のジアミンからなる共重合ポリアミドフィルムを得た。このフィルムの複屈折を測定したところ0.0013であった。

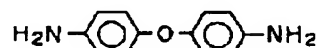
【0025】実施例8

実施例1により得られた6FDAとFPPのポリアミド酸のNMP溶液と実施例2により得られた6FDAとFMPのポリアミド酸のNMP溶液を等量正確に計りとり、室温で1時間攪拌した。このNMP溶液に同様の熱処理を行って2種のポリアミド混合物からなるフィルムを得た。このフィルムの複屈折を測定したところ0.0014であった。

【0026】比較例1

実施例1におけるFPPのかわりに、以下の構造式で示される4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)

【化8】

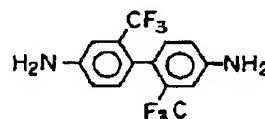


4.00g(0.02mol)に置き換えて実施例1と同様に合成し、同様の熱処理を行ってポリアミドフィルムを得た。このフィルムの複屈折を測定したところ0.0080であった。

【0027】比較例2

実施例1におけるFPPのかわりに、以下の構造式で示される2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TFDB)

【化9】



6.40g(0.02mol)に置き換えて実施例1と同様に合成し、同様の熱処理を行ってポリアミドフィルムを得た。このフィルムの複屈折を測定したところ0.0057であった。

【0028】比較例3, 4

比較例1, 2における6FDAをPMDA4.36g(0.02mol)に置き換えて実施例と同様に合成し、

同様の熱処理を行ってポリイミドフィルムを得た。測定された複屈折を比較例1, 2とあわせ表2にまとめる。

*【0029】

【表1】

*

実施例	酸無水物	ジアミン	複屈折($\times 10^{-3}$)
実施例 1	6FDA	FPP	1.8
実施例 2	6FDA	FMP	0.8
実施例 3	6FDA	MPP	1.6
実施例 4	PMDA	FPP	2.4
実施例 5	PMDA	FMP	1.5
実施例 6	PMDA	MPP	2.1
実施例 7	6FDA	FPP FMP	1.3
実施例 8	6FDA	FPP FMP	1.4

【0030】

【表2】

比較例	酸無水物	ジアミン	複屈折($\times 10^{-3}$)
比較例 1	6FDA	ODA	8.0
比較例 2	6FDA	TFDB	5.7
比較例 3	PMDA	ODA	7.5
比較例 4	PMDA	TFDB	13.7

【0031】表1および表2における略号は、以下の通りである。

6FDA…2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二酸無水物

PMDA…ピロメリット二酸無水物

FPP…テトラフルオロ-p-フェニレンジアミン

FMP…テトラフルオロ-m-フェニレンジアミン

MMP…テトラメチル-p-フェニレンジアミン

ODA…4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

TFDB…2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニル

【0032】以上の結果から明らかなように、同じ酸無水物からポリイミドフィルムを作製した場合、本発明で示したジアミンを用いることにより複屈折の値は大きく低減する。特に実施例2で示したポリイミドフィルムの複屈折は、これまでに知られている最低値の1/4以下でありかつ 10^{-3} 以下の値を示して本発明の有効性を支持している。また複数のジアミンを共重合あるいはポリ

アミド酸の段階で混合することにより、複屈折を制御することが可能であることが確認された。

【0033】

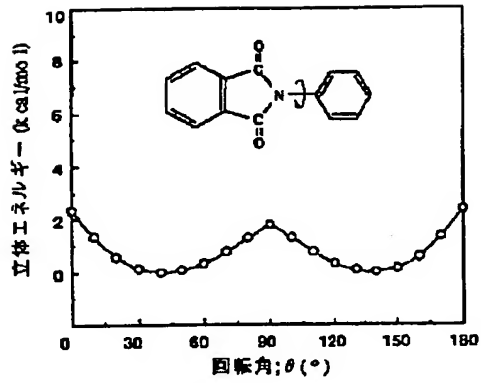
【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリイミド光学材料は、前記一般式(I)で表わされる繰返し単位を有するポリイミド、ポリイミド共重合体、ポリイミド混合物を用いるポリイミド光学材料であって、イミド環の窒素原子に結合したベンゼン環のオルト位の双方に、ハロゲン原子または1個の有機基を導入したものである。複屈折が極めて低く、かつその値を制御するポリイミド光学材料が得られ、光部品、光電子部品に好適なものとなる。

【図面の簡単な説明】

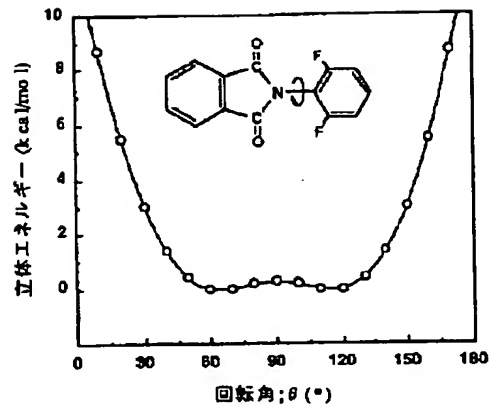
【図1】従来のポリイミドのモデル化合物における立体エネルギーの計算結果である。

【図2】本発明によるポリイミド光学材料のモデル化合物における立体エネルギーの計算結果である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 二三男
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内